

Sintesis LiPO₃ Sebagai Basis Gelas untuk Pembuatan Konduktor Superionik (Mohammad Ihsan)

SINTESIS LiPO₃ SEBAGAI BASIS GELAS UNTUK PEMBUATAN KONDUKTOR SUPERIONIK

Mohammad Ihsan, E. Kartini, Supandi Suminta dan Mardiyanto

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN

Kawasan Puspipetek, Serpong 15314, Tangerang

ABSTRAK

SINTESIS LiPO₃ SEBAGAI BASIS GELAS UNTUK PEMBUATAN KONDUKTOR SUPERIONIK. Telah disintesis bahan LiPO₃ sebagai bahan gelas baru untuk konduktor superionik. Karakterisasi yang dilakukan pada bahan gelas ini adalah pengukuran struktur kristal menggunakan *X-Ray Diffractometer*, sifat termal dengan *Differential Thermal Analysis - Thermal Gravimetric Analysis (DTA-TGA)*, dan pengukuran konduktivitas ionik menggunakan *Impedance Spectroscopy (LCRmeter)*. Pola difraksi sinar-x LiPO₃ pada suhu ruang menunjukkan satu puncak lebar yang menandakan gelas LiPO₃ bersifat amorf. Analisis dengan *DTA* menunjukkan suhu gelas transisi, *T_g*, terjadi pada sekitar suhu 327,4 °C. Sementara suhu kristalisasi (*T_x*) terjadi pada suhu 496,5 °C dan suhu *melting (T_m)* pada 645,6 °C. Termogram *TGA* menunjukkan kestabilan termal hingga pemanasan 700 °C dan tidak terjadi dekomposisi. Data konduktivitas *DC* LiPO₃ adalah 2×10^{-8} S/cm, mirip dengan data konduktivitas *DC* AgPO₃. Hasil ini menunjukkan LiPO₃ adalah gelas yang bersifat isolator. Disimpulkan bahwa LiPO₃ dapat digunakan sebagai basis gelas untuk pembuatan konduktor superionik.

Kata kunci : LiPO₃, gelas, konduktor superionik

ABSTRACT

SYNTHESIS OF LiPO₃ AS GLASS BASED FOR MAKING OF SUPERIONIC CONDUCTOR. The new LiPO₃ glass for superionic conductor has been synthesized. Several characterizations such as crystal structure, thermal property and ionic conductivity have been performed on this glass using respectively, an X-ray Diffractometer, a Differential Thermal Analysis – Thermal Gravimetric Analysis (DTA-TGA), and an Impedance Spectroscopy or LCR meter. The x-ray pattern shows only one broad peak meaning that the obtained sample is a glass and has an amorphous structure. DTA analysis shows a temperature of the glass transition (*T_g*) at around 327,4 °C, a temperature of the crystallization, *T_x*, is at around 496,5 °C and the melting temperature, *T_m*, is at around 645,6 °C. TGA thermograms show the thermal stability until 700 °C and without any decomposition. DC conductivity of LiPO₃ is 2×10^{-8} S/cm, which is similar to the corresponding AgPO₃ glass. This result shows that the glass LiPO₃ is an isolator. It is concluded that LiPO₃ can be used as glass based for superionic conductor.

Key words : LiPO₃, glass, superionic conductor

PENDAHULUAN

Bahan konduktor superionik seperti AgI dan CuI memiliki konduktivitas ionik yang tinggi pada suhu tinggi tetapi memiliki konduktivitas ionik yang rendah pada suhu ruang. Hal ini menjadi dilema bagi pemakaian bahan konduktor superionik pada suhu ruang. Usaha untuk menurunkan suhu transisinya tetapi tetap memiliki konduktivitas ionik yang tinggi dilakukan dengan beberapa cara. Cara yang pertama adalah dengan mencampurnya dengan bahan kristalin lain.

Cara lain adalah mencampurnya dengan bahan lain seperti komposit, polimer, keramik atau gelas. Mencampur bahan superionik dengan bahan gelas banyak menjadi pilihan. Hal ini karena bahan gelas mudah dibuat dan divariasi bentuknya, suhu leleh tidak terlalu

tinggi, tidak memiliki batas butir dan memiliki daerah komposisi yang lebar bila dicampur bahan konduktor superionik [1].

Beberapa bahan gelas yang telah diteliti antara lain AgPO₃ dan NaPO₃. Evvy Kartini dkk. [2-5], telah meneliti penggunaan bahan gelas AgPO₃ sebagai bahan gelas pada sistem AgI-AgPO₃. Bahan NaPO₃ juga telah diteliti penggunaannya sebagai bahan gelas untuk konduktor superionik [6].

Sejauh ini belum pernah dikembangkan bahan gelas dengan dasar Li₂O sebagai oksida pengubah gelas. Hal ini menarik untuk dikembangkan karena bahan Li lebih murah dibandingkan Ag. Oleh karena itu pada makalah ini akan diteliti pembuatan bahan gelas LiPO₃. Direncanakan pada penelitian selanjutnya akan diteliti

pembuatan bahan konduktor superionik berbasis gelas LiPO_3 . Bahan konduktor superionik gelas ini akan berfungsi sebagai elektrolit padat yang bila dipadukan dengan bahan-bahan lain seperti elektroda katoda dan anoda akan membentuk suatu sel elektrokimia, yaitu sel baterai.

Pada makalah ini akan diuraikan cara pembuatan gelas LiPO_3 . Difraksi sinar X akan digunakan untuk mengetahui struktur gelas LiPO_3 . Untuk mengetahui suhu transisi gelas, transformasi fasa atau suhu kristalisasi dan suhu leleh dilakukan pengukuran dengan *DTA-TGA* (*Differential Thermal Analysis - Thermal Gravimetric Analysis*). Sedangkan untuk mengetahui konduktivitas ionik dilakukan pengukuran dengan menggunakan *LCR* Hi Tester HIOKI 3522-50.

METODE PERCOBAAN

Bahan

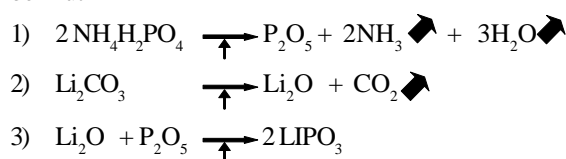
Bahan kimia yang digunakan adalah $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 98 % dari Caledon dan Li_2CO_3 99 % pro analisis dari Merck.

Alat

Alat yang digunakan untuk penelitian ini adalah timbangan Bosch, sendok timbang, *crucible* dan mortar. Untuk pemanasan digunakan *furnace* dengan merek Thermolyne.

Preparasi Sampel

Bahan-bahan yang digunakan untuk membuat gelas adalah $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dan Li_2CO_3 . Bahan ini setelah dicampur akan menghasilkan LiPO_3 setelah tahap reaksi berikut



Gelas LiPO_3 dibuat dengan mencampurkan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Caledon) dan Li_2CO_3 (Merck) sesuai dengan persen berat masing-masing. Setelah dicampur, kemudian digerus sampai halus dan merata di dalam mortar. Kemudian bahan disimpan dalam *crucible porcelain*. Pemanasan dilakukan secara bertahap dalam *furnace* selama 5 jam sampai dengan suhu 775 °C. Lelehan campuran tersebut dituangkan ke dalam tabung berisi penuh nitrogen cair. Gelas yang diperoleh berwarna bening transparan. Rendemen yang diperoleh sekitar 80 %.

Pengukuran dengan Difraksi Sinar-X, STA (*DTA-TGA*), dan *LCR*meter

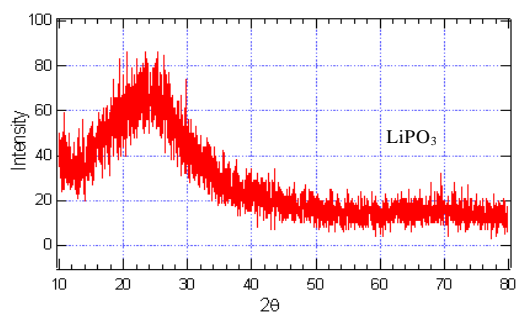
Untuk mengetahui struktur kristal dari bahan LiPO_3 ini, dilakukan pengukuran dengan alat

XRD Philips di BKAN-PTBIN. Pengukuran dilakukan pada sudut $2\theta = 10^\circ$ hingga 80° dengan *step width* 0,05 deg/step. Sementara untuk mengetahui suhu transisi gelas, transformasi fasa (suhu kristalisasi) dan suhu leleh dilakukan pengukuran dengan menggunakan alat *DTA-TGA* di BKAN-PTBIN. Pengukuran dilakukan pada suhu kamar sampai dengan suhu 700 °C dengan *heating rate* 20°C/menit. Untuk pengukuran konduktivitas listrik bahan LiPO_3 dilakukan dengan menggunakan alat *LCR* HiTester Hioki 3522-50 di BKAN-PTBIN. Pengukuran dilakukan pada tegangan 1 volt dan frekuensi 1 kHz sampai dengan 100 kHz. Seluruh data hasil pengukuran akan dibandingkan dengan data pengukuran gelas AgPO_3 .

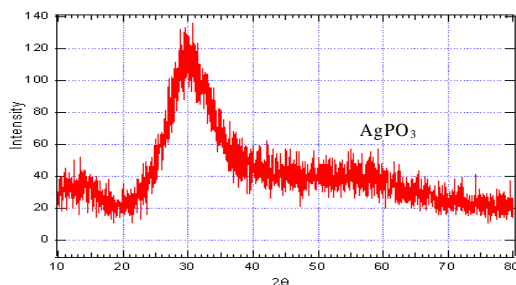
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengukuran dengan Difraksi Sinar X

Gambar 1 dan Gambar 2 menunjukkan hasil pengukuran dengan difraksi sinar-X untuk gelas LiPO_3 dan AgPO_3 . Dari Gambar dapat ditunjukkan bahwa LiPO_3 yang dihasilkan adalah berupa gelas. Hal ini dibuktikan dengan hasil difraksi yang berupa puncak lebar, yang terpusat pada sudut hamburan sekitar 24,5 °C. Literatur menunjukkan kristalin LiPO_3 memiliki puncak yang tajam pada sudut hamburan 24,5 °C [7]. AgPO_3 yang berupa gelas ditunjukkan dengan hasil difraksi yang berupa puncak lebar yang terpusat pada 30 °C, sesuai dengan hasil literatur pada kristalin AgPO_3 [8].



Gambar 1. Difraksi sinar-X pada LiPO_3 pada suhu ruang

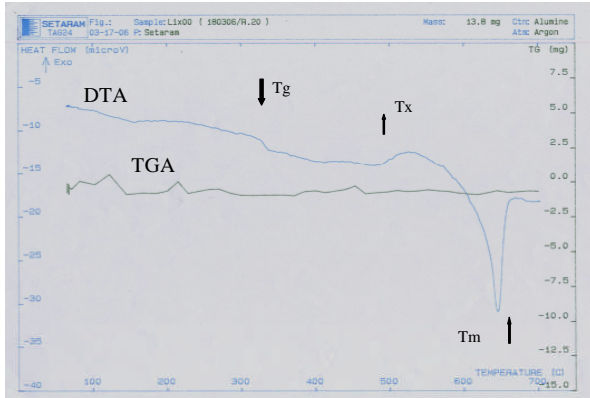


Gambar 2. Difraksi sinar-X pada AgPO_3 pada suhu ruang

Pengukuran dengan STA (*DTA-TGA*)

Analisis termal terhadap sampel LiPO_3 dilakukan dengan menggunakan *Simultaneous Thermal Analysis*

yaitu *Differential Thermal Analysis* dan *Thermogravimetri Analysis (DTA-TGA)* sebagaimana terlihat pada Gambar 3. Dari Gambar tersebut terjadi proses endotermik, dimana transisi gelas terjadi pada T_g pada suhu sekitar $327,4^\circ\text{C}$ dengan nilai entalpi $-19,47 \text{ J/mg}$. Pada suhu transisi gelas terjadi perubahan dari fasa gelas yang solid menjadi fasa cairan superdingin (*supercooled liquid*) yang viskositasnya jauh lebih rendah dari gelas, tapi masih lebih tinggi viskositasnya dari pada cairan.



Gambar 3. Termogram DTA LiPO_3

Proses selanjutnya adalah kristalisasi yang merupakan proses eksotermik dimana cairan superdingin ini berubah fasa menjadi kristal, karena energi fasa kristal dari bahan gelas lebih kecil daripada energi kristal. Suhu awal kristalisasi, T_x sekitar $496,5^\circ\text{C}$ dengan perubahan entalpi $3,99 \text{ J/mg}$. Jika cuplikan terus dipanaskan, pada selang suhu 600°C sampai dengan 700°C berlangsung suatu reaksi endotermis dimana kristal yang terbentuk meleleh pada suhu leleh (T_m), dengan suhu puncaknya adalah $645,6^\circ\text{C}$ serta nilai entalpinya adalah $-21,33 \text{ J/mg}$. Termogram *TGA*-nya menunjukkan kestabilan termal hingga pemanasan 700°C dan tidak terjadi dekomposisi.

Analisis termal sampel AgPO_3 sebagai bahan perbandingan telah diteliti oleh Evvy Kartini *et al* [9]. Perbandingan data analisis termal dapat dilihat pada Tabel 1 di bawah ini.

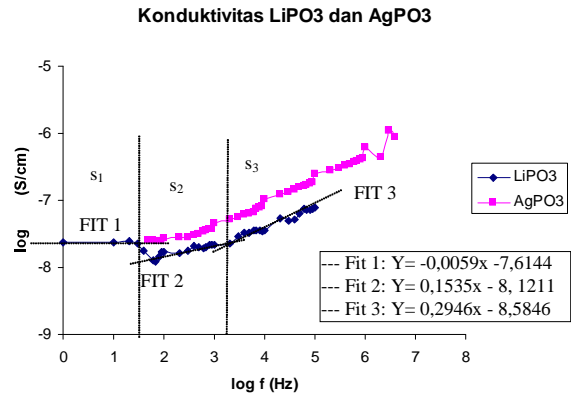
Tabel 1. Data analisis termal gelas LiPO_3 dan AgPO_3

	T_g	Entalpi	T_x	Entalpi	T_m	Entalpi
AgPO_3	163°C	$0,075 \text{ W/g}$	300°C	$72,6 \text{ J/g}$	430°C	$103,2 \text{ J/g}$

Pengukuran dengan LCRmeter

Pada Gambar 4, ditampilkan AC-konduktivitas pada gelas LiPO_3 dan AgPO_3 . Telah dilakukan pengukuran konduktivitas pada gelas LiPO_3 sebagai fungsi dari frekuensi dari 1 hingga 1.000 kHz dengan harga tegangan 1 volt. Untuk gelas AgPO_3 dilakukan pengukuran konduktivitas dengan alat LCR dari BPPT pada tegangan

1 volt dari frekuensi 50 Hz hingga 5 Mhz [12]. Dari Gambar 4 terlihat konduktivitas sampel LiPO_3 mengalami sedikit penurunan pada daerah log frekuensi ($\log f$) 0 sampai 1,85 lalu kenaikan yang linier dengan kemiringan yang sangat kecil pada daerah log f 1,85 sampai 3,3, lalu kenaikan yang tidak linier pada log f yang lebih tinggi.



Gambar 4. AC-konduktivitas pada gelas LiPO_3 dan AgPO_3

Ketergantungan konduktivitas terhadap frekuensi (*Universal Frequency response*) dikembangkan oleh Jonscher [10]. Untuk menganalisis konduktivitas AC, dapat menggunakan beberapa model di mana salah satunya adalah

$$\sigma \gg f^s \quad \text{.....} \quad (1)$$

di mana σ adalah konduktivitas dan s adalah *eksponent power*, $0 < s < 1$. Harga s ini mempunyai limit 1 pada hasil observasi dari berbagai kristal ionik maupun gelas silika dan diusulkan persamaan untuk gelas konduktor superionik yaitu [11],

$$\sigma = \sigma_0 f^s \quad \text{.....} \quad (2)$$

di mana pangkat s di sini sudah dipengaruhi oleh suhu untuk mencapai harga limit satu. Untuk membentuk suatu persamaan linier maka persamaan (2) kemudian ditulis dalam bentuk logaritma sehingga menjadi

$$\log \sigma = \log \sigma_0 + s \log f \quad \text{.....} \quad (3)$$

di mana $\log \sigma_0$ adalah konduktivitas pada frekuensi 1 Hz.

Untuk menerapkan persamaan ini pada hasil pengukuran konduktivitas AC pada sampel LiPO_3 , daerah frekuensi dibagi tiga bagian yaitu pada log f rendah, log f medium dan log f tinggi karena ketiga daerah tersebut menunjukkan arti fisis yang berbeda. Pada daerah frekuensi rendah terjadi loncatan ionik (*ionic hopping*), kemudian pada daerah frekuensi medium merupakan dataran (*plateau*) di mana konduktivitas umumnya tidak tergantung pada frekuensi (*DC konduktivitas*), sedangkan pada daerah frekuensi tinggi terjadi getaran-getaran ionik (*ionic vibration*). Untuk

sampel LiPO_3 daerah log f rendah 0 sampai 1,85, daerah log f medium adalah 1,85 sampai 3,3 dan daerah log f tinggi adalah 3,3 sampai 5.

Parameter hasil *fitting* untuk daerah frekuensi rendah, medium dan tinggi dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil *fitting* kurva konduktivitas sebagai fungsi frekuensi sampel LiPO_3

FIT	DAERAH log f (Hz)	Log σ_0 (S/cm)	s
1	0 – 1,85	- 7,6144	-0,0059 (s_1)
2	1,85 – 3,3	- 8,1211	0,1535 (s_2)
3	3,3 - 5	- 8,5846	0,2946 (s_3)

Dari tabel dapat terlihat bahwa harga s semakin besar dengan semakin tingginya frekuensi, yang berarti kebergantungan konduktivitas pada frekuensi menjadi semakin tinggi. Harga log σ_0 (konduktivitas pada frekuensi 1 Hz) adalah $2,6 \times 10^{-9}$ S/cm. Harga konduktivitas DC diperoleh dengan melihat harga s yang terkecil (mendekati nol), yang berarti kebergantungan terhadap frekuensi sangat rendah. Nilai harga konduktivitas DC-nya adalah 2×10^{-8} S/cm. Sebagai bahan perbandingan, dari penelitian Evvy Kartini dkk didapat harga konduktivitas DC dari AgPO_3 adalah $4,5 \times 10^{-8}$ S/cm [12]. Ini berarti bahwa sampel LiPO_3 adalah gelas yang belum bersifat superionik.

KESIMPULAN

Gelas LiPO_3 telah berhasil disintesis dengan metode *melt-quenching*. Pola difraksi sinar-X menunjukkan bahwa struktur dari LiPO_3 adalah *amorphous*. Analisis dengan DTA menunjukkan Tg terjadi pada sekitar suhu 327,4 °C. Sementara Tx pada suhu 496,5 °C dan Tm-nya 645,6 °C. Termogram TGA-nya menunjukkan kestabilan termal hingga pemanasan 700 °C dan tidak terjadi dekomposisi. Data konduktivitas DC LiPO_3 adalah 2×10^{-8} S/cm, ini menunjukkan LiPO_3 adalah gelas yang belum bersifat superionik. Disimpulkan bahwa LiPO_3 dapat digunakan sebagai basis gelas untuk pembuatan konduktor superionik.

UCAPAN TERIMA KASIH

Kepada Kepala PTBIN dan Kepala BBIN atas kesempatan melakukan penelitian. Kepada Wisnu Ari Adi, S. Si. terima kasih atas bantuan pengukuran XRD, Sugik Sugiantoro A. Md. terimakasih atas pengukuran STA, dan Drs. Safei Purnama, MT dan Drs. Patricius P, M.Sc. terima kasih atas pengukuran LCR. Penelitian ini didanai oleh RUTI IV, kontrak Nomor 10/Perj/Dep. III/RUTI/PPKI/2006.

DAFTARACUAN

- [1] S. W. MARTIN, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1991) 1767-1784
- [2] E. KARTINI, T. PRIYANTO, S. YUSUF, N. INDAYANINGSIH and M. F. COLLINS, *Canadian Association of Physicist Congress*, Waterloo, Canada, (1998)
- [3] E. KARTINI. *Sintesis, Karakterisasi dan Pengembangan Bahan Konduktor Superionik Berbasis Gelas*, Laporan Akhir RUT VI (2000)
- [4] E. KARTINI and M. F. COLLINS, *Physica B*, **213** (2000) 276-278
- [5] E. KARTINI, M. F. COLLINS, S. YUSUF, T. PRIYANTO, N. INDAYANINGSIH, E.C. SVENSSON, and S. J. KENNEDY, *Phys. Rev., B*, **61** (2000) 1036
- [6] E. KARTINI, S. PURNAMA, A. SUGIHARTO, T. SAKUMA, D. W. NINGSIH dan NURAINUN, *Jurnal Sains Materi Indonesia*, **4** (3) (2003) 19-25
- [7] GRENIER and DURIF, *Z. Kristallogr.*, **137** (10) (1973)
- [8] Database JCPDS No.11-0641
- [9] E. KARTINI et al., *Physics Journal of the Indonesian Physical Society*, **2** (2) (1999) 16-26
- [10] A. K. JONSCHER, *Nature*, **261** (1977) 673
- [11] W. K. LEE, J. F. LIU and A. S. NOWICK, *Physc. Rev. Lett.*, **67** (12) (1991) 1559
- [12] E. KARTINI. *Research and Development of New Solid Electrolyte for Rechargeable Battery*, Final Report Indonesia International Joint Research Grant Program (2005)